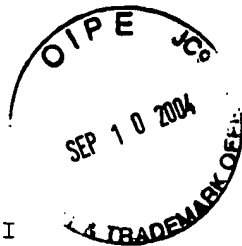


T S2/5/1

2/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.



015315026 **Image available**

WPI Acc No: 2003-375961/200336

XRAM Acc No: C03-100058

XRPX Acc No: N03-300012

Non-aqueous secondary battery for mobile telephone, has negative
electrode whose charge amount is controlled below utilization factor of
negative electrode, that is calculated using predetermined relationship

Patent Assignee: HITACHI MAXELL KK (HITM)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2002352797	A	20021206	JP 2001160766	A	20010529	200336 B

Priority Applications (No Type Date): JP 2001160766 A 20010529

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2002352797	A	10	H01M-004/02	

Abstract (Basic): JP 2002352797 A

NOVELTY - The battery includes a negative electrode made of
lithium-silicon alloy and carbon. The charge amount of the negative
electrode is controlled below utilization factor of the negative
electrode, that is calculated by using predetermined relationship.

USE - For portable electronic machines e.g. mobile telephone and
personal digital assistant (PDA).

ADVANTAGE - The battery has high capacitance and has excellent
charging/discharging characteristics.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the
charging/discharging cycle of a lithium-silicon alloy group negative
electrode. (Drawing includes non-English language text).

pp; 10 DwgNo 1/6

Title Terms: NON; AQUEOUS; SECONDARY; BATTERY; MOBILE; TELEPHONE; NEGATIVE;
ELECTRODE; CHARGE; AMOUNT; CONTROL; BELOW; UTILISE; FACTOR; NEGATIVE;
ELECTRODE; CALCULATE; PREDETERMINED; RELATED

Derwent Class: L03; T01; W01; X16

International Patent Class (Main): H01M-004/02

International Patent Class (Additional): H01M-004/58; H01M-010/40

File Segment: CPI; EPI

?

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-352797

(P2002-352797A)

(43) 公開日 平成14年12月6日 (2002.12.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト (参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 5 H 0 2 9
4/58		4/58	5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2001-160766(P2001-160766)	(71) 出願人	000005810 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
(22) 出願日	平成13年5月29日 (2001.5.29)	(72) 発明者	上田 篤司 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マ クセル株式会社内
		(72) 発明者	木町 聖也 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マ クセル株式会社内
		(74) 代理人	100095555 弁理士 池内 寛幸 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水二次電池

(57) 【要約】

【課題】高容量で、サイクル特性に優れた非水二次電池を提供する。

【解決手段】少なくともリチウム-ケイ素合金と炭素から構成される負極、及び少なくとも金属酸化物リチウム化合物から構成される正極を備え、前記負極の充電量を下記の関係式から求められる負極の利用効率以下に制御した非水二次電池とする。

$$\text{負極の利用効率 (\%)} = \{4199 \times \beta / 100 \times \alpha / 100 + 372 \times (1 - \alpha) / 100\} / \{4199 \times \alpha / 100 + 372 \times (1 - \alpha) / 100\} \times 100$$

但し、 α はケイ素の含有率 (%) であり、 $0 < \alpha \leq 7$
 0 、 β はケイ素の利用効率であり、 $0 < \beta \leq 45$ である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともリチウム-ケイ素合金と炭素から構成される負極、及び少なくとも金属酸化物リチウム化合物から構成される正極を備え、前記負極の充電量を下記の関係式から求められる負極の利用効率以下に制御したことを特徴とする非水二次電池。

$$\text{負極の利用効率 (\%)} = \{4199 \times \beta / 100 \times \alpha / 100 + 372 \times (1 - \alpha) / 100\} / \{4199 \times \alpha / 100 + 372 \times (1 - \alpha) / 100\} \times 100$$

但し、 α はケイ素の含有率 (%) であり、 $0 < \alpha \leq 70$ 、 β はケイ素の利用効率であり、 $0 < \beta \leq 45$ である。

【請求項2】 少なくとも前記金属酸化物リチウム化合物から構成される正極において、充電容量の90%の電位と、100%の充電状態の電位との差が50mV以上である請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項3】 前記金属酸化物リチウム化合物が、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物、又はニッケル含有リチウムマンガン複合酸化物である請求項2に記載の非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高容量で、サイクル特性に優れた非水二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、携帯電話や携帯情報端末などのポータブル電子機器の低電圧化で、2.0V程度の作動電圧を示し、且つ高容量の二次電池が必要とされるようになってきた。このような観点から、リチウムイオン二次電池が提案され、開発されている。開発当初は、負極材料としてリチウム金属が用いられていた。しかしながら、この金属リチウムを用いる電池は急速充放電特性に劣り、サイクル寿命が短く、また充電時にリチウムのデンドライト（樹枝状結晶）が生成して短絡等が発生しやすく、安全上の問題もあった。以上のような問題点を解決するために、現在は負極に炭素系及び黒鉛系の材料を用いたリチウムイオン二次電池が商品化され、多用されている。

【0003】 このリチウムイオン二次電池のより一層の高容量化を図るために、正極材料及び負極材料の研究が続けられている。従来の正極材料としては、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 及び LiNiO_2 等が検討されてきたが、調製が容易であるということ及び比較的安全性が高いということから LiCoO_2 が多く用いられてきた。しかし、最近では高容量化のため、 LiNiO_2 の改良、またマンガンを含んだ新規材料の検討が盛んに行なわれている。

【0004】 一方の負極材料に関しては、黒鉛の理論容量372mAh/gに比べ遥かに大きい理論容量を持つリチウム合金を用いることが試みられている。例えば、リチウム錫合金、リチウム鉛合金、リチウムビスマス合

金、リチウムアルミニウム合金、リチウムケイ素合金、リチウムアンチモン合金等である。これらの合金材料はそのまま負極材料として用いることができるが、多くの場合、合金可能な金属、半金属を負極材料として用いて電池を組み立て、充電時にこれらの金属又は半金属と、正極から放出されたリチウムとの間で電気化学的に合金化を起こさせ、生成した合金を負極材料として用いる方法が採られている。しかしながら、リチウム合金系材料は充電に伴い、即ち合金中のリチウム量の増加によってその体積が数倍にも膨張することから、サイクルを繰り返すにつれて合金の微粉化が必然的に起こり、電池の安全性やサイクル特性にとって大きな阻害要因となっている。従って、現状ではリチウム合金を負極材料とするリチウム二次電池は実用化されていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 近年、前記のリチウム合金を負極材料とする場合の問題点を解決すべく、特開2000-215887号公報に記載のように、リチウム合金を形成する金属、半金属を炭素で被覆することにより、炭素層がリチウムと合金を形成する金属又は半金属に対して膨張を抑制する拘束力を与えて電極の微粉化や破壊を防いだ材料が提案されている。また、電極の重要な構成要素であるバインダーを弾力性のあるものと組み合わせることによって、材料の体積膨張による電極の微粉化を抑制できることが報告されている。このような検討によって、リチウム合金系負極材料のサイクル耐久性は、ある特定の充電深度を超えないように規制できれば向上できることが分かってきた。

【0006】 しかしながら、充電時に負極材料自体の体積が数倍に膨張するという本質的な課題は残されたままであるために、サイクル数とともにインピーダンスが変化し、一定の充電量であってもその終止電位（リチウム金属基準）は変動する。それゆえ、終止電位で充電量を制御した場合、設定値以上の充電量となりサイクル劣化を招くという問題がある。

【0007】 そこで、本発明は、前記従来の問題を解決するため、負極の充電量を所定量以下に制御することにより、高容量で、サイクル特性に優れた非水二次電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 リチウム合金系負極材料の体積膨張により電極が破壊されるという前記課題を解決すべく鋭意検討を続けた結果、理論容量の90%以上の充電が可能な正極、又は充電末期でその電極電位が急激に上昇するような挙動を持つような正極と、リチウム合金系負極とを組み合わせることによって電池の充電を終了させることで、リチウム合金系負極の充電量をほぼ一定にできることから、リチウム合金系材料の体積膨張を被覆した炭素層によって拘束できる範囲に抑え、サイクル耐久性を向上させることができることを見出した。

【0009】この黒鉛材料よりも高容量を示すリチウム合金系負極材料は、リチウム合金を形成する金属又は半金属の粒子を核として、その粒子核を炭素で被覆することにより、炭素材料で構成されるマトリックス内にその金属又は半金属の粒子が存在する複合材料である。この複合材料において炭素層は、その金属又は半金属のリチウム合金形成時の体積膨張を抑制する強い拘束力を有する。その結果、500mAh/g以上、1500mAh/g以下の充電容量を示し、その充電容量を規制させた時にサイクル耐久性を示す負極材料である。これを図1に基づき説明する。図1は、リチウム-ケイ素合金系負極のサイクル特性を示した図である。図1において、Aは充電終始電位をLi金属基準で40mVと一定とした場合のサイクル数と放電容量の関係を示す。また、同図において、Bは充電量を1000mAh/gと一定とした場合のサイクル数と放電容量との関係を示す。図1から負極の充電量を一定にすることで負極のサイクル特性が向上することが分かる。

【0010】前記のように負極の充電量を規制させるためには、正極は次のような条件を満たすものであることが好ましい。その一つは、理論容量の90%以上の充電が可能で正極である。一般的に、正極は理論容量の100%まで充電することはできない。これは、充電末期には正極材料中のリチウムイオン量が少なくなり、リチウムイオンの拡散速度が低くなることから分極が上がり電位が急激に上昇し、充電上限電位に達するためである。しかし、理論容量の90%以上の充電は可能であり、このような特徴を示す正極と前記負極とを組み合わせることによって、正極の充電末期の電位上昇を契機として負極の充電量を規制することができるという知見を得た。スピネル型リチウムマンガン複合酸化物が本条件に当て*

$$\text{混合材料の理論容量 (mAh/g)} = 4199 \times \alpha / 100 + 372 \times (1 - \alpha) / 100 \quad \text{式(3)}$$

例えば、前記2つの材料が100%反応したとすると、50%ケイ素-50%炭素混合負極の理論容量は、2286mAh/gと求まる。しかし、その反応はその終止電位により、ケイ素のリチウム合金化反応とリチウムの炭素への挿入反応の割合が決定される。その反応の可逆性は、図1に示すように負極の充電深度に由来し、2000mAh/gの充電ではサイクル耐久性は乏しい。ケ※40

$$\text{混合材料の利用率 } \gamma (\%) = [4199 \times \beta / 100 \times \alpha / 100 + 372 \times (1 - \alpha) / 100] / \text{混合電極の理論容量} \times 100 \quad \text{式(4)}$$

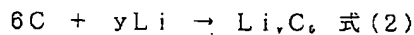
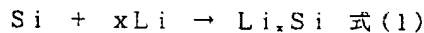
例えば、そのサイクル特性を維持するためには、ケイ素が50%含有している場合、混合材料の利用率は50%以下に制御する必要がある。図2に示すように負極の利用率は50%以下、即ち1143mAh/g以下で充電量を制御する必要がある。そのサイクル耐久性を保持させるためには、負極の充電量を1000mAh/gに制限しなければならない。しかしながら、その初期充電の電位形状は図2に示すように100mAh/gを超えた

*はまる正極材料の一つである。

【0011】他の一つには、充電末期においてその電極電位が急激に上昇するような充電曲線を持つ正極である。前記負極は充電時に体積膨張が起こって微粉化するためにインピーダンスがサイクル数とともに変化する傾向にある。また、充電末期において正極の電位変動が少ない場合に充電終止電位に基づき充電量を制御した場合、過充電状態に陥る可能性が大きい。そこで、充電末期で大きな電位変動が起こる正極と前記負極とを組み合わせることによって、正極の充電末期で精度良く電池の充電を終了させ、負極の充電量を一定にさせることができるという知見を得た。ニッケル含有リチウムマンガン複合酸化物が本条件に当てはまる正極材料の一つである。

【0012】上記の考えを、正極材料にLiMn₂O₄及びLiCoO₂を用い、負極材料に充電量を規制する必要がある典型的な炭素被覆ケイ素材料を用いて説明する。

【0013】負極材料は、リチウム-ケイ素合金材料と炭素材料との混合系である。従って、負極では下記の2つの異なる反応が共存する。



ケイ素負極は、 $x = 4.4$ (Li_{4.4}Si) まで反応が進むことが知られており、その理論容量は4199mAh/gである。また、炭素負極は、 $y = 1$ (LiC₆) まで反応が進むことから、その理論容量は372mAh/gである。前記の混合負極の容量は、2つの容量の和となる。即ち、ケイ素が $\alpha\%$ 含まれた炭素との混合材料の理論容量は、以下の式から計算される。

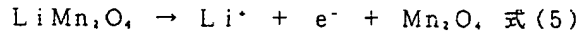
※イ素は、その大きな体積膨張率のため充放電を繰り返すと粒子の崩壊が起こるため、そのサイクル耐久性は乏しい。そこで、ケイ素の理論容量の利用率 $\beta \leq 45\%$ を利用し、更に炭素をケイ素粒子に被覆することによって、そのサイクル特性を維持できる。その時の混合材料の利用率は、下記式で決定される。

ところから、ほぼ一定の電位を示す。また、充電量規制でサイクルさせた時、サイクル数とともにその充電終止電位が変動する。従って、定電位充電した場合、その充電量を一定に規制することは困難である。そこで、正極で電池の充電量を規制するという手段に到達した。

【0014】正極で電池の充電量を規制させるためには、(1)充電末期で正極材料中のリチウムの100%近くを利用することができること、又は(2)充電末期

で急激にその電極電位が上昇するという特徴を示す正極であること、が必要である。

【0015】例えば、スピネル型リチウムマンガン複合*

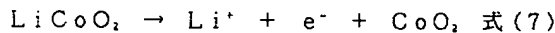


で表され、その理論容量は148mAh/gとなる。ここで、図2にLiMn₂O₄からなる正極とLi合金系負極の充放電容量と電位との関係を示す。図2に示すように、正極の電位曲線は充電末期で活性なリチウムイオンが無くなるために、急激に電位が上昇するという特徴的※

$$\begin{aligned} & \text{正極材料の初期充電量(例えば、100mAh/g)} \times \text{正極材料の質量P(g)} \\ & = \text{負極材料が安定にサイクル可能な充電量(例えば、1000mAh/g)} \\ & \times \text{負極材料の質量N(g)} \quad \text{式(6)} \end{aligned}$$

式(6)より、P/N=10となる。そこで、P/N値を10に設定した時、正極材料中のリチウム量を100%近く使用でき、且つ正極の電位が充電末期で急激に上昇することによって、電池電圧も急激に上昇し、それを契機として充電の終了を確実にに行なうことができる。

【0016】また、ニッケル含有リチウムマンガン複合酸化物(LiMn_{0.8}Ni_{0.2}O₂)からなる正極は、前★



より、274mAh/gとなる。実用的には、4.3Vまで充電した場合、充電量は160mAh/gとなり、約58%の利用となる。また、LiCoO₂材料の充電曲線は充電終了末期でなだらかに電位上昇を示す特徴を持つために、前記負極と組み合わせた場合、電池の充電量を正極の充電量で確実に、効果的に規制することはできない。

【0018】以上のように、本発明の非水二次電池は、少なくともリチウム-ケイ素合金と炭素から構成される負極、及び少なくとも金属酸化物リチウム化合物から構成される正極を備え、前記負極の充電量を下記の関係式から求められる負極の利用効率以下に制御したことを特徴とする。

$$\text{負極の利用効率(\%)} = \{4199 \times \beta / 100 \times \alpha / 100 + 372 \times (1 - \alpha) / 100\} / \{4199 \times \alpha / 100 + 372 \times (1 - \alpha) / 100\} \times 100$$

但し、αはケイ素の含有率(%)であり、0<α≤70、βはケイ素の利用効率であり、0<β≤45である。

【0019】また、本発明の非水二次電池は、少なくとも前記金属酸化物リチウム化合物から構成される正極において、充電容量の90%の電位と、100%の充電状態の電位との差が50mV以上であることが好ましい。

【0020】また、本発明の非水二次電池は、前記金属酸化物リチウム化合物が、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物、又はニッケル含有リチウムマンガン複合酸化物であることが好ましい。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0022】本発明は、少なくともリチウム-ケイ素合

*酸化物(LiMn₂O₄)材料からなる正極が、前記

(1)に該当する一つである。その正極材料の反応を詳しく述べると、

※な形状を示す。実際には、サイクル特性を向上させたリチウム過剰組成のものが実用化されている。ここで、正極材料と負極材料の質量比(P/N)は、図2の矢印で示すように、下記の関係を満たす必要がある。

★記(2)に該当する一つである。この正極材料は、層構造を有する複合酸化物であり、充電末期で急激に電位が上昇する特性を有する。従って、この正極の電位上昇を契機として充電の終了を確実にに行なうことができる。

【0017】一方、現在実用化されているLiCoO₂を正極材料に用いた場合、その理論容量は、

金と炭素から構成される負極、及び少なくとも金属酸化物リチウム化合物から構成される正極を備え、前記負極の充電量を下記の関係式から求められる負極の利用効率以下に制御したことを特徴とする非水二次電池である。

$$\text{負極の利用効率(\%)} = \{4199 \times \beta / 100 \times \alpha / 100 + 372 \times (1 - \alpha) / 100\} / \{4199 \times \alpha / 100 + 372 \times (1 - \alpha) / 100\} \times 100$$

但し、αはケイ素の含有率(%)であり、0<α≤70、βはケイ素の利用効率であり、0<β≤45である。

【0023】負極の充電量を上記関係式から求めた負極の利用効率以下に制御することにより、負極のサイクル特性を維持することができる。

【0024】前記負極と組み合わせることができる正極は、金属酸化物リチウム化合物から構成される正極であって、充電容量の90%の電位と、100%の充電状態の電位との差が50mV以上であることが好ましい。これにより、正極の電位が充電末期で急激に上昇することによって、電池電圧も急激に上昇し、それを契機として充電の終了を行なうことができるので、負極の充電量を所定量以下に確実に制御することができる。

【0025】このような特性を有する正極材料としては、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物であって、一般式Li[LixMeyMnz......]O₂で表されるもの、又は層構造を有するニッケル含有リチウムマンガン複合酸化物であって、一般式Li[Lix...Mey...Niz...Mnz......]O₂(Meは、Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al及びBからなる群から選択される少なくとも1種、0≤x≤0.50、0≤x'≤0.50、0≤y≤0.10、0≤y'≤0.10)で表されるものが該当する。

【0026】正極用のバインダーには公知の材料、例えば、各種ビッチ、ポリテトラフルオロエチレン等が用いられるが、中でもポリビニリデンフルオライド(PVDF)やエチレンプロピレンジエンポリマー(EPDM)やカルボキシルセルロース(CMC)が望ましい。更に、負極には、上記バインダーとともに、負極材料の体積膨張に適用した弾力性のあるゴム系添加剤、特にスチレンブタジエンゴム(SBR)を含有させることも望ましい。

【0027】本発明の非水二次電池における非水電解質としては、有機溶媒に電解質を溶解させた有機溶媒系の液状電解質、即ち電解液や、前記電解液をポリマー中にゲル化して保持させたポリマー電解質などを用いることができる。その電解液あるいはポリマー電解質に含まれる有機溶媒は特に限定されるものではないが、負荷特性の点からは鎖状エステルを含んでいることが好ましい。そのような鎖状エステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、酢酸エチル(EA)、プロピオン酸メチル(MP)などの鎖状のCOO-結合を有する有機溶媒が挙げられる。これらの鎖状エステルは、1種又は2種以上を混合して用いることができ、特に低温特性を改善するためには、これらの鎖状エステルが全有機溶媒中の50体積%以上を占めることが好ましく、特に鎖状エステルが全有機溶媒中の85体積%以上、とりわけ75体積%以上を占めることが好ましい。

【0028】但し、有機溶媒としては、前記鎖状エステルのみで構成するよりも、電池容量の向上を図るために、前記鎖状エステルに誘電率の高いエステル(誘電率30以上のエステル)を混合して用いることが好ましい。前記誘電率の高いエステルとしては、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)、γ-ブチロラクトン(γ-BL)、エチレングリコールサルファイト(EGS)などが挙げられ、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状構造のものが好ましい。そのような誘電率の高いエステルは、放電容量の点から全有機溶媒中の10体積%以上、特に20体積%以上含有させることが好ましい。また、負荷特性との両立の点からは、40体積%以下が好ましく、25体積%以下がより好ましい。

【0029】また、前記誘電率の高いエステル以外に併用可能な溶媒としては、例えば、1,2-ジメトキシエタン(1,2-DME)、1,3-ジオキソラン(1,3-DO)、テトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテトラヒドロフラン(2-Me-THF)、ジエチルエーテル(DEE)などが挙げられる。そのほか、アミンイミド系有機溶媒や、含イオウ系又は含フッ素系の

有機溶媒なども用いることができる。

【0030】有機溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$) などが単独で又は2種以上混合して用いられる。中でも、良好な充放電特性が得られる LiPF_6 や $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ などが好ましく用いられる。電解液中における電解質の濃度は、特に限定されるものではないが、 $0.3 \sim 1.7 \text{ mol/dm}^3$ 、特に $0.4 \sim 1.5 \text{ mol/dm}^3$ 程度が好ましい。

【0031】セパレータとしては、強度が充分で且つ電解液を多く保持できるものがよく、そのような観点から、厚さが $10 \sim 50 \mu\text{m}$ で、開孔率が $30 \sim 70\%$ のポリプロピレン製、ポリエチレン製、プロピレンとエチレンとの共重合体製等の微孔性フィルムや不織布などが好ましく用いられる。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0033】(実施例1) リチウム合金系負極材料からなる負極と、 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ からなる正極とで構成される非水二次電池を作製した。

【0034】先ず、組成式 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ の正極材料の合成について説明する。この正極材料の合成のために、原料に水酸化リチウムと電解二酸化マンガン(EGS)の粉末を用いた。これらの原料を所定量秤量し、エタノールを溶媒として遊星型ボールミルで混合した。この混合粉末を乾燥後、ペレット状に成形し、 850°C で12時間、 $0.3 \text{ cm}^3/\text{分}$ の流量で流した酸素気流中で焼成した。そして、このペレットを粉砕して前記正極材料を得た。なお、以上の合成ではリチウム源として水酸化リチウムを用いたが、炭酸リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム等を用いてもよく、またマンガン源として電解二酸化マンガンを用いたが、マンガナイト、化学合成二酸化マンガン、炭酸マンガン等を用いても同様の正極材料が得られる。この正極材料は立方晶スピネル型リチウムマンガン複合酸化物である。

【0035】また、負極材料としては、SiとCがモル比で $\text{Si}:\text{C}=1.7:1$ の割合で混合されている炭素被覆ケイ素材料を用いた。この負極材料の準備のために、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ のケイ素粉末 500 g を内容積 1000 cm^3 のステンレス容器に挿入し、攪拌しながら窒素で内部をバージした。この容器内の温度を 950°C に昇温後、底部よりベンゼン蒸気を導入して化学蒸着処理を120分間行ない、前記負極材料を得た。

【0036】次に、電極の作製について説明する。正極は、前記正極材料を80質量%、導電材として黒鉛を15質量%、バインダーとしてPVDFを5質量%を混合

したものアルミニウム箔上に厚さ70~100 μm で塗布し、Arガス中で100~120 $^{\circ}\text{C}$ で加熱処理したものを用いた。また、負極は、前記炭素被覆ケイ素材料を95質量%、バインダーとしてPVDFを5質量%を混合したものを銅箔上に厚さ30~40 μm で塗布し、Arガス中で150 $^{\circ}\text{C}$ 以上で加熱処理したものを用いた。

【0037】前記正極と前記負極との間に配置したセパレータには、ポリプロピレン製の25 μm 厚のものを用いた。更に、電解液には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの1:2の混合溶液に1.2mol/dm³のLiPF₆を溶解したものを用いた。

【0038】前記正極は、4.3Vの充電末期では活物質の質量当たり105mAh/gの初期充電容量を示す。また、正極の電極密度は2.7g/cm³であり、その配合比率から計算して、電極厚みを100 μm に調整して電極単位面積当たり22.7mAh/cm²の初期充電容量を示す正極を作製した。また、前記負極は1000mAh/gの容量で充放電サイクルさせる限り、優れたサイクル耐久性を示すことから、その電極密度1.2g/cm³とその配合比率から計算して、電極厚みを20 μm に調整し、電極単位面積当たりの初期充電容量を正極容量に等しくなるようにした。これにより、電池の初期充電容量がその電極単位面積当たり22.7mAh/cm²になるように設計した。ここで、正極及び負極の体積当たりの放電理論容量(正極材料の体積当たりの理論容量と負極材料の体積当たりの理論容量の和)は、170mAh/cm³である。

【0039】上記の構成材料を用いてモデルセルを作製して特性評価を行なった。用いたモデルセルは三極式であり、その構成を図3に示す。即ち、正極1と負極2を対抗させ、その間にセパレータ3をそれぞれ2枚配置した。そのセパレータ3の間にリチウム金属を挿入して補助電極4として用いた。なお、5は正極集電体、6は負極集電体、7は外枠である。

【0040】特性評価は、モデルセル全体をアルゴンを充填したガラス製の容器に入れて次のように行なった。充電終止電圧は4.2Vとし、0.5mA/cm²の一定電流で充電させ、0.5mA/cm²の一定電流で3.0Vまで放電させることを1サイクルとして、充放電を繰り返した。

【0041】(実施例2)前記実施例1と同じ負極材料からなる負極と、LiNi_{0.8}Mn_{0.2}O₄からなる正極とで構成される非水二次電池を作製した。

【0042】組成式LiNi_{0.8}Mn_{0.2}O₄の正極材料の合成は次のように行なった。この正極材料の原料に水酸化リチウム、電解二酸化マンガン、水酸化ニッケルの粉末を用いた。これらの原料を所定量秤量し、エタノールを溶媒として遊星型ボールミルで混合した。この混合粉末を乾燥後、ペレット状に成形し、850 $^{\circ}\text{C}$ で12時

間、0.3cm³/分の流量で流した酸素気流中で焼成した。そして、このペレットを粉碎して前記正極材料を得た。この正極材料は立方晶スピネル型リチウムマンガ複合酸化物である。

【0043】前記正極は、4.3Vの充電末期では130mAh/gの初期充電容量を示し、その電極密度が2.7g/cm³であることから、負極は実施例1と同じ手法で作製し、電極厚みを正極100 μm 、負極30 μm に調整した。また、その他の条件は実施例1と同様とした。これにより、電池の初期充電容量はその電極単位面積当たり28.0mAh/cm²となる。ここで、正極及び負極の体積当たりの放電理論容量(正極材料の体積当たりの理論容量と負極材料の体積当たりの理論容量の和)は、195mAh/cm³である。

【0044】本実施例で用いた正極材料は、5V級Mn材料として報告されているものであり、リチウム金属基準で充電終止電位を5.0V以上としたとき、放電時に4.6V以上の作動電位を示す。そこで、実施例1と同じモデルセルを用いて、充電終止電圧を4.9V、充電電流を0.5mA/cm²、放電終止電圧を3.0V、放電電流を0.5mA/cm²に設定して充放電を行ない、特性を評価した。

【0045】(実施例3)前記実施例1と同じ負極材料からなる負極と、LiNi_{0.8}Mn_{0.2}O₄からなる正極とで構成される非水二次電池を作製した。

【0046】組成式LiNi_{0.8}Mn_{0.2}O₄の正極材料の合成は次のように行なった。Ni及びMnのイオンを含む水溶液に、室温でKOH水溶液を加え、沈殿したものを200 $^{\circ}\text{C}$ で加熱してNiとMnの共沈化合物である水酸化物(Ni_{0.8}Mn_{0.2}(OH)₂)を合成した。この水酸化物0.2molと、0.198molのLiOH \cdot H₂Oとを秤量して混合し、その混合物をエタノールで分散してスラリー状にした後、遊星型ボールミルで4.0分間混合し、室温で乾燥させた。次に、その混合物をアルミナ製のろつばに入れ、空气中で800 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱し、その温度で2時間保持することにより予備加熱を行ない、更に1000 $^{\circ}\text{C}$ に昇温して12時間焼成し、調製した酸化物を乳鉢で粉碎して前記正極材料を得た。この正極材料は層構造を有するニッケル含有リチウムマンガ複合酸化物である。

【0047】前記正極は、4.3Vの充電末期では180mAh/gの初期充電容量を示し、その電極密度が3.1g/cm³であることから、負極は実施例1と同じ手法で作製し、電極厚みを正極100 μm 、負極50 μm に調整した。また、その他の条件は実施例1と同様とした。これにより、電池の初期充電容量はその電極単位面積当たり44.6mAh/cm²となる。ここで、正極及び負極の体積当たりの放電理論容量(正極材料の体積当たりの理論容量と負極材料の体積当たりの理論容量の和)

は、267mAh/cm³である。また、特性評価は実

施例1と同じ条件で行なった。

【0048】(比較例1) 人造黒鉛からなる負極と、 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ からなる正極とで構成される非水二次電池を作製した。

【0049】正極は、実施例1と同じ手法で作製した。また、負極は、前記人造黒鉛を92質量%、炭素を4質量%、バインダーとしてPVDFを4質量%を混合したものを銅箔上に厚さ70~100 μm で塗布し、 Ar ガス中で150℃以上で加熱処理したものを用いた。ここで、負極は、340mAh/gの充電容量を示す。

【0050】前記正極は、4.3Vの充電末期では105mAh/gの初期充電容量を示し、その電極密度が2.7g/cm³であり、負極の電極密度は1.5g/cm³であることから、電極厚みを正極100 μm 、負極60 μm に調整した。また、その他の条件は実施例1と同様とした。これにより、電池の初期充電容量はその電極単位面積当たり22.7mAh/cm²となる。ここで、正極及び負極の体積当りの放電理論容量(正極材料の体積当りの理論容量と負極材料の体積当りの理論容量の和)は、120mAh/cm³である。また、特性評価は実施例1と同じ条件で行なった。

【0051】(比較例2) 前記比較例1と同じ負極材料からなる負極と、 LiCoO_2 からなる正極とで構成される非水二次電池を作製した。

【0052】正極は、前記正極材料を80質量%、炭素を15質量%、バインダーとしてPVDFを5質量%を混合したものをアルミニウム箔上に厚さ70~100 μm で塗布し、 Ar ガス中で100~120℃で加熱処理したものを用いた。また、負極は、比較例1と同じ手法で作製した。

【0053】前記正極は、4.3Vの充電末期では16*

*0mAh/gの初期充電容量を示し、その電極密度が3.2g/cm³であり、負極の電極密度は1.5g/cm³であることから、電極厚みを正極100 μm 、負極100 μm に調整した。また、その他の条件は実施例1と同様とした。これにより、電池の初期充電容量はその電極単位面積当たり41.0mAh/cm²となる。ここで、正極及び負極の体積当りの放電理論容量(正極材料の体積当りの理論容量と負極材料の体積当りの理論容量の和)は、174mAh/cm³である。また、特性評価は実施例1と同じ条件で行なった。

【0054】(比較例3) 前記実施例1と同じ負極材料からなる負極と、 LiCoO_2 からなる正極とで構成される非水二次電池を作製した。

【0055】正極は、比較例2と同じ手法で作製した。また、負極は、実施例1と同じ手法で作製した。

【0056】前記正極は、4.3Vの充電末期では160mAh/gの初期充電容量を示し、その電極密度が3.2g/cm³であり、負極の電極密度は1.2g/cm³であることから、電極厚みを正極100 μm 、負極45 μm に調整した。また、その他の条件は実施例1と同様とした。これにより、電池の初期充電容量はその電極単位面積当たり41.0mAh/cm²となる。ここで、正極及び負極の体積当りの放電理論容量(正極材料の体積当りの理論容量と負極材料の体積当りの理論容量の和)は、255mAh/cm³である。また、特性評価は実施例1と同じ条件で行なった。

【0057】表1に前記実施例1~3と比較例1~3の正極材料、負極材料、放電容量、負極の充電量、20サイクル後の容量維持率を示す。

【0058】

【表1】

	正 極 材 料	負 極 材 料	放電容量* (mAh/cm ³)	負極の充 電量(対理 論容量%)	20サイクル後 の容量維持 率(%)
実施例1	$\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$	炭素被覆ケイ素	170	50	98
実施例2	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$	炭素被覆ケイ素	195	50	95
実施例3	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	炭素被覆ケイ素	267	50	98
比較例1	$\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$	人造黒鉛	120	95	98
比較例2	LiCoO_2	人造黒鉛	174	96	99
比較例3	LiCoO_2	炭素被覆ケイ素	255	>80	50

*放電容量=正極及び負極の体積当りの放電理論容量

【0059】また、図4に実施例1、3と比較例1、2の放電曲線を示す。更に、図5に実施例1~3と比較例3のサイクル特性を示す。

【0060】その電池容量は、実施例1と比較例1との比較から、負極材料に炭素材料(人造黒鉛)の代わりに炭素被覆ケイ素を使用することによって単位体積当りの電池容量は40%増加したことから、炭素被覆ケイ素材料は電池の高容量化に効果的であることが分かる。また、実施例1と実施例3との比較から、上記のように高

容量の負極材料である炭素被覆ケイ素を用いることに加えて、更に高容量の正極材料を用いることによって電池の高容量化を達成できることも分かる。更に、現在広く用いられている正極材料である LiCoO_2 を用いた場合にも、比較例1と比較例3との比較から、40%以上の容量増加が期待できることが分かる。

【0061】しかし、比較例1と比較例3との比較から、現在広く用いられている高容量の正極材料である LiCoO_2 を用いた場合にも、比較例3の電池のサイク

ル特性の劣化が激しく起こることが分かる。これは比較例3の負極の充電量が理論容量の60%を超えているためサイクル特性が低下し、且つ負極の充電終了時の電位変動があるために正極材料が実質的にリチウム金属基準で4.3Vを超えて充電されたためサイクル耐久性が低下したものと考えられる。

【0062】これに対し、実施例1、実施例2のように理論容量の90%以上の充電が可能な正極材料を用いた場合には、炭素被覆ケイ素材料を用いた場合でも良好なサイクル特性を示すことが分かる。また、実施例3のよ

うに充電末期においてその電極電位が急激に上昇する $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ を正極材料として用いた場合に

$$\beta/100 = 1.089 (\gamma/100) - 0.089 \quad \text{式(8)}$$

から求まる。負極の利用率 γ が50%ならケイ素の利用率 β は56.4%、 $\gamma=50\%$ なら $\beta=45.6\%$ 、 $\gamma=40\%$ なら $\beta=34.7\%$ 、 $\gamma=30\%$ なら $\beta=23.8\%$ である。

【0065】(実施例4) $\text{LiMn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ からなる正極と、Siを50質量%含んだ炭素被覆ケイ素からなる負極とを組み合わせた。用いた正極は4.3Vの充電末期では175mAh/gの初期充電容量を示し、一方の負極は2000mAh/gの初期充電容量を示す。そこで、正極を初期充電容量の100%まで充電すると、その時の正極材料と負極材料との質量比を3.43 $[(2000 \times 30 \div 100) \div 175]$ として作製することによって、負極の充電量を理論容量の30%とした非水二次電池を作製した。なお、その他の作製条件は、実施例1に準じた。

【0066】(実施例5) 正極材料と負極材料の質量比を4.57:1とすることによって、負極の充電量を理論容量の40%としたこと以外は、実施例4と同様にして非水二次電池を作製した。

【0067】(実施例6) 正極材料と負極材料の質量比を5.71:1とすることによって、負極の充電量を理論容量の50%としたこと以外は、実施例4と同様にして非水二次電池を作製した。

【0068】(比較例4) 正極材料と負極材料の質量比を6.85:1とすることによって、負極の充電量を理論容量の60%としたこと以外は、実施例4と同様にして非水二次電池を作製した。

【0069】上記実施例4～6及び比較例4の非水二次電池について、以下の条件でサイクル試験を行なった。

【0070】初期充電過程において、図2の下図に示すように負極の電位は充電開始とともにリチウム金属基準で100mVのほぼ一定電位で進む。一方、正極は175mAh/gの充電時にリチウム金属基準で4.3Vに到達する。そこで、実施例4～6は正極の容量を100%利用(充電量100%)するために、4.2Vの電池電圧まで充電させた。

【0071】負極の2サイクル目以降の充電曲線は初期

*も、実施例1、実施例2と同じように良好なサイクル特性が得られることが分かる。これは実施例1～3では負極の充電量が理論容量の60%以下であるため、比較例3のようなサイクル特性の低下が起こらなかったものと考えられる。

【0063】次に、負極の充電量とサイクル特性との関係を更に詳細に検討する。即ち、負極の充電量を理論容量の30%、40%、50%、60%とした場合について以下で検討した。

【0064】上述の実施例及び比較例は、ケイ素50%と炭素50%から構成される混合材料を用いていることから、式(4)よりケイ素の利用率 β は、

$$\beta/100 = 1.089 (\gamma/100) - 0.089 \quad \text{式(8)}$$

充電の形状と異なる。2サイクル目以降の充電曲線は、充電容量が1400mAh/g(充電量70%)時に、リチウム金属基準で100mVに到達するようにならば電圧が低下していく。そのため、充電終了電圧によって負極の充電量(利用率)が決まる。例えば、負極の充電量を理論容量の30%にするためには充電終了電圧は250mV、40%なら200mV、50%なら180mV、60%なら150mV、70%なら120mVと負極に含まれるケイ素の量によって規定することができる。

【0072】即ち、2サイクル目以降の電池の充電終了電圧は、負極の充電量が理論容量の30%なら4.05V(実施例4)、40%なら4.10V(実施例5)、50%なら4.12V(実施例6)、60%なら4.15V(比較例4)となる。負極の充電量が理論容量の19%以上なら実容量は380mAh/g以上を示し、炭素負極の理論容量372mAh/gを超えた高容量負極となる。

【0073】サイクル試験の結果を図6に示す。図6は実施例4～6と比較例4の容量維持率を示した図である。負極の充電量を理論容量の50%以下に抑えた実施例4～6は、30サイクル後に80%以上の容量維持率を有するが、それを超えた60%の充電量で充放電を繰り返した比較例4の場合、負極のサイクル劣化が激しく起こり、急激に容量が低下し、30サイクル後の容量維持率は50%以下になった。

【0074】以上より、負極の充電量を下記の関係式から求められる負極の利用率以下に制御することにより、サイクル特性に優れた非水二次電池を提供できることが分かる。

$$\text{負極の利用率}(\%) = [4199 \times \beta / 100 \times \alpha / 100 + 372 \times (1 - \alpha) / 100] / [4199 \times \alpha / 100 + 372 \times (1 - \alpha) / 100] \times 100$$

但し、 α はケイ素の含有率(%)であり、 $0 < \alpha \leq 70$ 、 β はケイ素の利用率であり、 $0 < \beta \leq 45$ である。

【0075】

【発明の効果】以上のように、本発明は、少なくともリ

チウム-ケイ素合金と炭素から構成される負極、及び少なくとも金属酸化物リチウム化合物から構成される正極を備え、前記負極の充電量を下記の関係式から求められる負極の利用効率以下に制御した非水二次電池とすることにより、高容量で、サイクル特性に優れた非水二次電池を提供することができる。

$$\text{負極の利用効率 (\%)} = \frac{[4199 \times \beta / 100 \times \alpha / 100 + 372 \times (1 - \alpha) / 100]}{[4199 \times \alpha / 100 + 372 \times (1 - \alpha) / 100]} \times 100$$

但し、 α はケイ素の含有率(%)であり、 $0 < \alpha \leq 7$ 、 β はケイ素の利用効率であり、 $0 < \beta \leq 45$ である。

【図面の簡単な説明】

【図1】リチウム-ケイ素合金系負極のサイクル特性を示した図である。

【図2】 LiMn_2O_4 からなる正極とLi合金系負極の*

* 充放電容量と電位との関係を示した図である。

【図3】実施例で用いたモデルセルの構成図である。

【図4】実施例と比較例の放電曲線を示した図である。

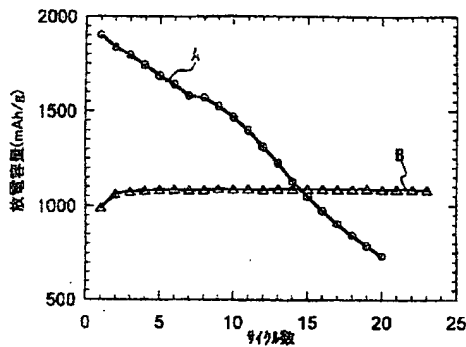
【図5】実施例と比較例のサイクル特性を示した図である。

【図6】実施例と比較例の容量維持率を示した図である。

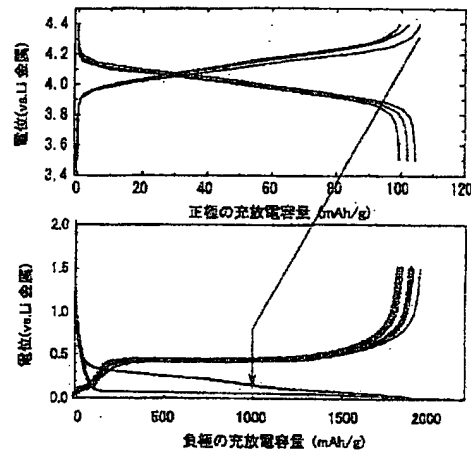
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 補助電極
- 5 正極集電体
- 6 負極集電体
- 7 外枠

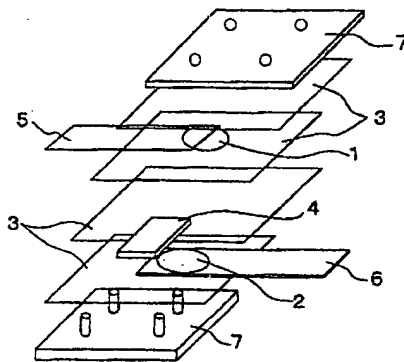
【図1】



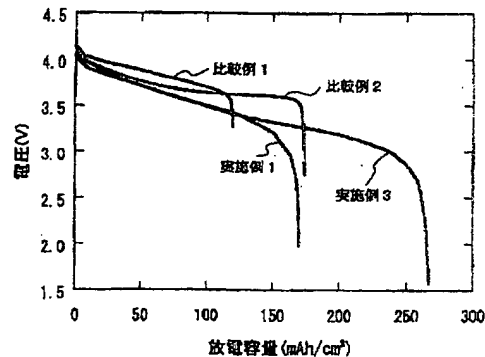
【図2】



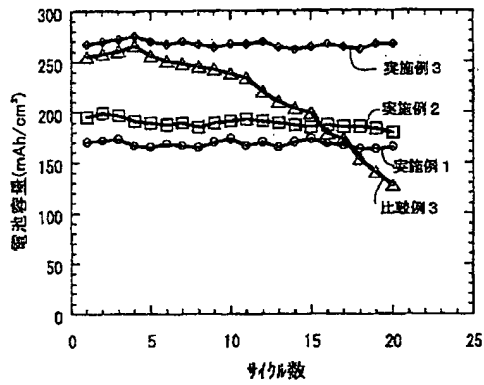
【図3】



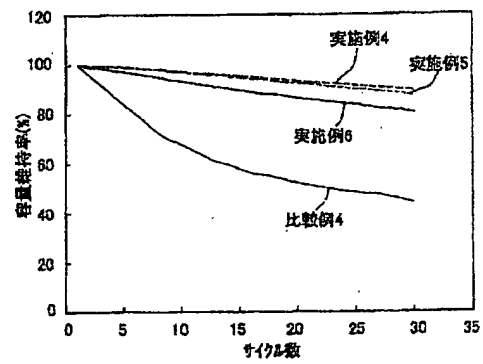
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AL12
 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07
 HJ01 HJ18 HJ19
 5H050 AA07 AA08 BA15 CA08 CA09
 CB07 CB12 FA17 FA19 GA10
 HA01 HA18 HA19

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.